

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327994

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C09D175/04  
 C08G 18/62  
 C09D133/00  
 C09D161/20  
 C09D163/00  
 // C08F 20/28  
 C08F 20/36

(21)Application number : 11-135625

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1999

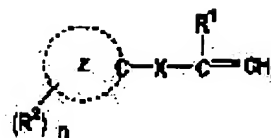
(72)Inventor : FUJIWA TAKAAKI  
 MAEDA SHIGEHIRO

## (54) RESIN COMPOSITION FOR COATING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition for a coating having excellent adhesivity, weather resistance, chemical resistance and hardness.

SOLUTION: This resin composition for a coating is constituted of a homopolymer or a copolymer (A) of a polymerizable monomer of the formula (R<sup>1</sup> is H or a methyl group; R<sup>2</sup> is a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, a cycloalkyloxycarbonyl group or the like; X is a connecting group constituted of an ester bond or an amide bond; ring Z is a polycyclic alicyclic ring; n is an integer of ≥1) and a cross-linking agent (B). The polymer may be a copolymer of the polymerizable monomer of the formula and a copolymerizable monomer. The cross-linking agent (B) may be an amino resin, an epoxy resin, a polyisocyanate, a polyfunctional carboxylic acid or its anhydride.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327994

(P2000-327994A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 3 8
C 0 9 D 133/00		C 0 9 D 133/00	4 J 1 0 0
161/20		161/20	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-135625

(22) 出願日 平成11年5月17日 (1999. 5. 17)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 藤輪 高明

兵庫県姫路市田寺2-4-24

(72) 発明者 前田 繁宏

千葉県船橋市本中山4-8-2-307

(74) 代理人 100090686

弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

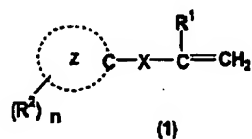
(54) 【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 密着性、耐候性、耐薬品性、硬度に優れた塗料用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塗料用樹脂組成物は、下記式(1)で表される重合性単量体の単独又は共重合体(A)と、架橋剤(B)とで構成されている。

【化1】



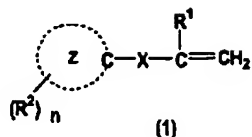
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基を示し、Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基を示し、

環Zは多環式脂環族炭化水素環を示し、nは1以上の整数を示す。R<sup>2</sup>はnによって異なってもよい。)前記重合体(A)は、式(1)で表される重合性単量体と、共重合可能な単量体との共重合体であってもよく、架橋剤(B)は、アミノ樹脂、エポキシ化合物、ポリイソシアネート類、多価カルボン酸又はその無水物であってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基を示し、Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基を示し、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示し、nは1以上の整数を示す。 $R^2$ はnによって異なってもよい。)で表される重合性単量体の単独又は共重合体(A)と、架橋剤(B)とを含む塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】 重合体(A)が、式(1)で表される重合性単量体と、共重合可能な単量体との共重合体である請求項1記載の塗料用樹脂組成物。

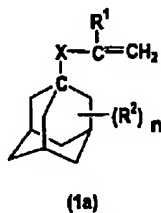
【請求項 3】 共重合可能な単量体が、ビニル系単量体、ヒドロキシ基含有単量体及びカルボキシ基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体である請求項2記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 4】 環Zが、アダマンタン骨格を有する請求項1記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 5】 架橋剤(B)が、アミノ樹脂、エポキシ化合物、ポリイソシアネート類及び多価カルボン酸又はその無水物から選択された少なくとも1種の有機系架橋剤である請求項1記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 6】 下記式(1a)

【化 2】



(式中、 $R^2$ はヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基であり、 $R^1$ 、X及びnは前記に同じ。 $R^2$ はnによって異なってもよい。)で表される重合性単量体の単独又は共重合体(A)100重量部に対して、架橋剤(B)0.1~50重量部を含む塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い密着性、耐候性、耐薬品性、硬度などの塗膜性能を有するとともに、保存安定性及び塗装作業性に優れた塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】乗用車、オートバイ、バス、トラックなどの自動車部品、家電製品、産業機械、建築物などの金属、木工、又はプラスチック部分の外装用塗料として、高い耐候性、透明性、密着性などに優れた塗料組成物が要求されている。

【0003】従来から、外装用塗料として、メタクリル酸メチルなどのアクリルモノマーを主成分とし、耐候性及び透明性に優れたアクリル系塗料が多用されている。しかし、アクリル系塗料は、乾爆性、密着性に劣るなどの欠点を有するとともに、近年の環境汚染に耐え得る性能にも限界がきており、更なる高機能化が期待されている。そこで、アクリル系塗料の欠点を改善すべく、種々の方法が提案されている。

【0004】γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランに代表されるアルコキシシリル基を有する単量体を共重合し、架橋させることによって形成されたアクリル系塗料は、各種光安定剤など種々の添加剤を加えることにより、耐候性などが改善され、広く実用化されている。また、アクリル系塗料に、分子量の高い樹脂を使用したり、リン酸エステルやp-トルエンスルホン酸などの硬化促進剤を使用して、塗膜の乾燥又は硬化性を向上させている。しかし、このような方法では、耐候性や乾燥性がある程度改善されるものの、添加剤などを多量に必要とするため、保存安定性及び塗装作業性が低下する。

【0005】特開平1-190763号公報及び特開平2-51571号公報には、アダマンチル(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネート又はアミノ樹脂とを必須成分とする塗料用組成物が開示されている。この文献には、上記塗料組成物が、塗膜の乾燥性を改善できるとともに、耐候性、硬度、耐水性、耐薬品性などに優れていることが記載されている。

【0006】しかし、上記方法では、塗膜の密着性が改善できないばかりか、耐候性、耐薬品性、硬度などが未だ十分でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、優れた耐光性、耐薬品性及び硬度を有するとともに、密着性が大きく改善された塗料用樹脂組成物を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、保存安定性及び塗装作業性を低下させることなく、上記塗膜性能を満足できる塗料用樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

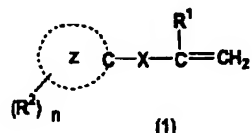
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定の重合体と、架

橋剤とを組み合わせることにより、保存安定性及び塗装作業性を低下させることなく、塗膜の密着性、耐候性、耐薬品性、硬度を改善できることを見だし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の塗料用樹脂組成物は、下記式(1)で表される重合性単量体の単独又は共重合体(A)と、架橋剤(B)とで構成されている。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基を示し、Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基を示し、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示し、nは1以上の整数を示す。R²はnによって異なってもよい。)前記重合体(A)は、式(1)で表される重合性単量体と、共重合可能な単量体との共重合体であってもよく、架橋剤(B)は、アミノ樹脂、エポキシ化合物、ポリイソシアネート類、多価カルボン酸又はその無水物であってもよい。さらに、環Zはアダマンタン骨格を有していてもよい。

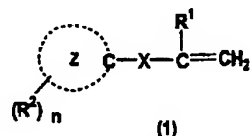
【0013】

【発明の実施の形態】本発明の塗料用樹脂組成物は、特定の重合体(A)と架橋剤(B)とで構成されている。

【0014】[重合体(A)]重合体(A)には、下記式(1)で表される重合性単量体の単独又は共重合体を使用できる。

【0015】

【化4】



【0016】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基を

示し、Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基を示し、環Zは多環式脂環族炭化水素環を示し、nは1以上の整数を示す。R²はnによって異なってもよい。)

環Zには、種々の脂環族炭化水素環、例えば、多環式炭化水素環(スピロ炭化水素環、環集合炭化水素環、縮合環式炭化水素環や架橋環式炭化水素環)が含まれる。スピロ炭化水素環には、例えば、スピロ[4.4]ノナン、スピロ[4.5]デカン、スピロビシクロヘキサンなどのC<sub>9-11</sub>炭化水素環などが含まれる。環集合炭化水素環としては、例えば、ビシクロヘキサン、ビバーヒドロナフタレン環などのC<sub>9-11</sub>シクロアルカン環を有する炭化水素環が例示でき、縮合環式炭化水素環には、例えば、バーヒドロナフタレン環(デカリン環)、バーヒドロアントラセン環、バーヒドロフェナントレン環、バーヒドロアセナフテン環、バーヒドロフルオレン環、バーヒドロインデン環、バーヒドロフェナレン環などの5~8員シクロアルカン環が縮合した縮合環が例示できる。

【0017】好ましい環Zは架橋環式炭化水素環であり、架橋環式炭化水素環には、例えば、ビナン、ボルナン、ノルビナン、ノルボルナンなどの2環式炭化水素類；ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、トリシクロ[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]ウンデカンなどの3環式炭化水素類；テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、バーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレンなどの4環式炭化水素類など、ジエン類の二量体の水素添加物[例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどのシクロアルカジエンの二量体の水素添加物(例えば、バーヒドロ-4,7-メタノインデンなど)、プタジエンの二量体(ビニルシクロヘキセン)やその水素添加物、プタジエンとシクロペンタジエンとの二量体(ビニルノルボルネン)やその水素添加物など]などが含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環は、通常、ボルナン、ノルボルナンやアダマンタン骨格を有している。特に好ましい架橋環式炭化水素環は、アダマンタン骨格を有する。

【0018】これらの環Z(多環式脂環族炭化水素環)は置換基R²を有する。置換基R²には、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素原子)、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基(N-アルキル置換アミノ基など)、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基(N-C<sub>1-4</sub>アルキルカルバモイル基など)などが含まれる。

【0019】アルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれ、例えば、メチル、エチル、プロピ

ル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>1-4</sub>アルキル基などが例示できる。

【0020】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、t-ブトキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基などが含まれる。

【0021】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基などが含まれる。シクロアルキルオキシカルボニル基には、例えば、シクロブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのC<sub>3-10</sub>シクロアルキルオキシカルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、フェノキシカルボニル基などが含まれる。アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。

【0022】好ましい置換基R<sup>2</sup>には、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシメチル基などが含まれる。特に、置換基R<sup>2</sup>は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基であるのが好ましい。

【0023】前記式(1)において、nは1以上(例えば、1~10)、好ましくは1~5、さらに好ましくは1~3の整数を示し、R<sup>2</sup>はnによって異なってもよい。例えば、nが2である場合、R<sup>2</sup>はヒドロキシル基とカルボキシル基との組合せであってもよい。また、環Z(例えば、アダマンタン)の置換基は、環Zの適当な位置(例えば、アダマンタン骨格の1, 2, 3, 4, 5, 7-位など)に置換していてもよい。R<sup>2</sup>がオキソ基の場合、結合する炭素は3級炭素ではない。

【0024】なお、環Zには、ビニル基などの重合性不飽和基が1つ以上(例えば、1~3)結合していてもよい。

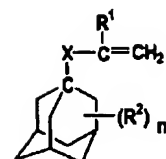
【0025】Xは、環Zと重合性不飽和基(特に、ビニル基)とを連結するための連結基であり、エステル結合(-C(=O)O-, -OC(=O)-)又はアミド結合(-NHCO-, -CONH-) (左端を環Zと結合する部位とする)で構成されている。連結基はエステル結合を含む基(例えば、-CH<sub>2</sub>C(=O)O-, -OC(=O)CH<sub>2</sub>-)やアミド結合を含む基であってもよい。Xは、通常エステル結合で構成されている。

【0026】重合性不飽和基を有する連結基Xの代表的な例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、(メタ)アクリロイルアミノ基、(メタ)アクリロイルオキシ-C<sub>1-4</sub>アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが例示できる。

【0027】前記式(1)で表される代表的な化合物には、下記式(1a)

【0028】

【化5】



(1a)

【0029】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X及びnは前記に同じ。R<sup>2</sup>はnによって異なってもよい。)で表される化合物が含まれる。式(1a)において、R<sup>2</sup>は、通常、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基である。

【0030】本発明に使用される重合性単量体としては、例えば、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチルアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 4-ジメチルアダマンタンなどのメチル基含有重合性アダマンタン; 1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 5-ジヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]アダマンタンなどのヒドロキシル基含有重合性アダマンタン誘導体; 1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアダマンタン、1-カルボキシ-3, 5-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]アダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンなどのカルボキシル基又はその誘導体含有重合性アダマンタン誘導体; 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]-5-ニトロアダマンタンなどのニトロ基含有重合性アダマンタン誘導体; 1-ヒドロキシメチル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタンなどのヒドロキシメチル基含有アダマンタン誘導体; 1-アセチルアミノ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタンなどのアミノ基またはN-置換アミノ基含有重合性アダマンタン誘導体などが例示できる。

【0031】これらの単量体は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0032】(共重合可能な単量体)本発明に使用される重合体(A)は、式(1)で表される重合性単量体と、共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、ビニル単量体、ヒドロキシル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体などが挙げられる。

【0033】ビニル単量体としては、例えば、エチレ

ン、プロピレンなどのオレフィン類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル系単量体；（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 $t$ -ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリルなどの（メタ）アクリル酸 $C_{1-12}$ アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどの（メタ）アクリル酸 $C_{1-12}$ シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸アリールエステル；ベンジル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸アラルキルエステル；ジブromoproピル（メタ）アクリレート、トリブromofenil（メタ）アクリレートなどのハロゲン含有（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、 $N$ -メチル（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド（メタ）アクリレート；ジアルキル〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕ホスフェート類、（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、ジアルキル〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕ホスファイト類、（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類などのリン含有ビニル系単量体；ビニルエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレートなどのシラン含有ビニル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、（ $\beta$ -メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ビニル単量体；ビニルピリドンなどの複素環式ビニル単量体などが挙げられる。

【0034】ヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類〔例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキル（メタ）アクリレート；3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのハロゲン含有ヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキル

（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなど〕、ヒドロキシアルキルフマレート類〔例えば、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートなどのヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキルフマレートなど〕、アルキレングリコール（メタ）アリルエーテル類〔例えば、ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、トリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジブromoproレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、トリブromoproレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリブromoproレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシ $C_{2-12}$ アルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなど〕などが挙げられる。また、後述する不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類などを使用してもよい。

【0035】カルボキシル基含有単量体としては、不飽和カルボン酸、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、前記多価カルボン酸モノアルキルエステル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、 $t$ -ブチルエステル、ヘキシルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなどの $C_{1-16}$ アルキルエステル）などが挙げられる。また、スルホン酸基含有単量体又はその塩〔ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸又はその塩など〕などを使用してもよい。

【0036】前記重合性単量体と共重合可能な単量体の割合は、重合性単量体／共重合可能な単量体（重量比）＝100／0～1／99、好ましくは70／30～3／97、さらに好ましくは50／50～5／95程度である。環Zを有する重合体のガラス転移温度は、通常、-30℃～70℃、好ましくは-10℃～50℃、さらに好ましくは0～50℃程度の範囲から選択できる。

【0037】前記重合体（A）は、慣用の重合方法により得ることができる。通常、重合開始剤の存在下、前記式（1）で表される重合性単量体、必要により前記共重合可能な単量体を重合させて製造できる。

【0038】重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルパーオキシド（BPO）、 $t$ -ブチルパーベンゾエート（TBPB）、 $t$ -ブチルパーオクトエート、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド（DTBP）またはクメンハイドロパーオキシド（CHP）などのラジカル重合触媒などが挙げられる。

【0039】〔架橋剤（B）〕架橋剤（B）は、前記重合性単量体の単独又は共重合体の官能基の種類によって

選択される。架橋剤としては、例えば、有機系架橋剤〔アミン類、アミノ樹脂、エポキシ系化合物、ポリイソシアネート類、多価カルボン酸又はその酸無水物など〕、無機系架橋剤〔ホウ酸又はホウ酸塩（硼砂など）、ジルコニウム化合物（例えば、ハロゲン化物、硫酸などの無機酸や酢酸などの有機酸との塩など）、チタニウム化合物（例えば、テトラエトキシチタネートなどのアルコキシドなど）、アルミニウム化合物（例えば、トリメトキシアルミニウムなどのアルコキシドなど）、リン化合物（例えば、亜リン酸エステル、ビスフェノールA変性ポリリン酸など）、シランカップリング剤（アルコキシ基、グリシジル基などの反応性官能基を有するシリコン化合物）など〕が使用できる。これらの架橋剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの架橋剤のうち、通常、ポリイソシアネート類、アミノ樹脂が使用される。

【0040】アミン類としては、脂肪族ポリアミン〔テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジプロピレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの $C_{2-10}$ 鎖状脂肪族ポリアミン、ポリエーテル型ジアミン又はポリアミン〕、ポリアミドポリアミン（脂肪酸又は脂肪酸誘導体とポリアミンとの反応により生成するポリアミノアミド類）、脂環族ポリアミン〔メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ（5,5）ウンデカン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンなど〕、芳香族ポリアミン〔メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルエタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミンなどの $C_{6-10}$ 芳香族ポリアミン〕、シリコン系ジアミンなどが挙げられる。

【0041】アミノ樹脂としては、メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン又はスビログアナミンなどのアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド又はグリオキサールなどのアルデヒド系化合物とを反応させて得られる縮合物〔例えば、尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂など〕；前記縮合物を $C_{1-4}$ アルコール類で部分的又は完全にエーテル化したエーテル化物〔例えば、ブチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミン、イソブチルエーテル化メチロールメラミン、又はそれらの縮合物など〕などが挙げられる。

【0042】エポキシ系化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などが挙げ

られる。

【0043】ポリイソシアネート類としては、例えば、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート〔ビス（4-イソシアネート-3-メチルフェニル）メタン〕、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；ポリイソシアネートの変性体などが例示される。ポリイソシアネートの変性体には、例えば、多価アルコールに対してポリイソシアネートが付加したアダクト体、二量体、イソシアヌレート環を有する三量体、アロハネート変性体、ウレア変性ポリイソシアネート、ビュレット変性ポリイソシアネートなどが含まれる。前記アダクト体における多価アルコールには、3以上のヒドロキシル基を有する低分子量ポリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどテトラオールなどが含まれる。

【0044】多価カルボン酸としては、脂肪族多価カルボン酸（アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸など）、脂環族多価カルボン酸（テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸など）、芳香族多価カルボン酸（フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など）、ハロゲン化カルボン酸（ヘット酸、テトラプロモフタル酸など）が挙げられる。多価カルボン酸無水物には、前記多価カルボン酸に対応する化合物が例示できる。

【0045】架橋剤の添加量は、重合体（A）の種類などに応じて選択でき、例えば、重合体（A）100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～40重量部（例えば、1～30重量部）、さらに好ましくは5～30重量部（例えば、5～20重量部）程度である。なお、架橋剤の使用量は、前記共重合性単量体を含めた塗料用樹脂組成物全体の反応性基（例えば、ヒドロキシル基など）の割合を基準として選択することもでき、例えば、ヒドロキシル基（OH基）を有するビニル系単量体及び／又は共重合性単量体を用い、架橋剤としてイソシアネート基（NCO基）を有する前記ポリイソシアネートを用いる場合、両者の割合は、例えば、NCO/O



H=0.1/1~1.5/1 (モル比)、好ましくは 0.5/1~1.3/1 (モル比)、さらに好ましくは 0.8/1~1.2/1 (モル比)、特に、1/1~1.2/1 (モル比) 程度の範囲から適当に選択できる。

【0046】〔有機溶媒〕本発明の塗料用樹脂組成物は、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、炭化水素類 (トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素)、ハロゲン化炭化水素類 (クロロホルム)、アルコール類 (メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、シクロヘキサノール)、エステル類 (酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル)、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、エーテル類、セロソルブ類 (メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど)、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類 (モノ又はポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類、例えば、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテートなど) およびこれらの混合溶媒が使用できる。

【0047】〔添加剤〕本発明の塗料用樹脂組成物は、必要により、種々の添加剤 (例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤 (酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など)、帯電防止剤、顔料や充填剤、アンチブロッキング剤など) を添加してもよい。

【0048】上記顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、クロムエロー、アゾ系染料、フタロシアニン系染料などの着色顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの体質顔料などが含まれる。

【0049】本発明の塗料用樹脂組成物は、重合体 (A) を架橋剤 (B)、必要により有機溶媒や添加剤と混合することにより得ることができ、慣用の流延または塗布方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコータ法などにより基材に流延または塗布される。

【0050】塗料用樹脂組成物の塗布の後、必要により、架橋剤の種類などに応じて、50~150℃ (好ましくは 60~100℃) 程度の範囲から選択された適当な温度での加熱乾燥を行ってもよい。

【0051】本発明の塗料用樹脂組成物は、高い密着性を有するとともに、耐光性、硬度ならびに耐薬品性にも優れた塗膜性能を有する。従って、種々の材料で形成された製品 (例えば、金属、木工、プラスチック製品) の外装塗料として、特に有用である。

【0052】

【発明の効果】本発明では、特定の重合体 (A) と架橋剤 (B) とを組み合わせたので、密着性に優れ、かつ高い耐候性、耐薬品性及び硬度を有する塗料用樹脂組成物を得ることができる。さらに、保存安定性及び塗布作業

性を低下させることなく、上記性能を満足させることができる。そのため、本発明の塗料用樹脂組成物は、種々の材料で形成された製品の包装用塗料として有用である。

【0053】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0054】以下において、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0055】調製例 1

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、トルエン 300 部および酢酸 *n*-ブチルの 500 部を仕込み、115℃に昇温し、同温度でスチレン 150 部、メタクリル酸 8 部、メチルメタクリレート 21 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 140 部、*n*-ブチルアクリレート 200 部、ジメチルアダマンタンアクリレート 481 部、トルエン 300 部、*t*-ブチルパーベンゾエート 10 部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 5 部および *t*-ブチルパーオクトエート 30 部を含む混合物を 4 時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で約 15 時間保持した。

【0056】不揮発分が 50% で、25℃におけるガードナー粘度が P で、酸価が 3.0 (KOH/mg) で OH 価が 30 (KOH/mg) の重合体 a (ジメチルアダマンタンアクリレート) が得られた。

【0057】調製例 2

調製例 1 と同様な方法でスチレン 150 部、カルボキシルアダマンタンアクリレート 8 部、メチルメタクリレート 21 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 140 部、*n*-ブチルアクリレートの 200 部、シクロヘキシルアクリレート 481 部、トルエン 300 部、*t*-ブチルパーベンゾエート 10 部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 5 部および *t*-ブチルパーオクトエート 30 部を含む混合物を 4 時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で 15 時間保持し、重合体 b (カルボンキシル基含有アダマンタンアクリレート) を得た。

【0058】調製例 3

調製例 1 と同様な方法でスチレン 150 部、アクリル酸 8 部、メチルメタクリレート 21 部、ヒドロキシアダマンタンアクリレート 140 部、*n*-ブチルアクリレート 200 部、シクロヘキシルアクリレート 481 部、トルエン 300 部、*t*-ブチルパーベンゾエート 10 部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 5 部および *t*-ブチルパーオクトエート 30 部を含む混合物を 4 時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で 15 時間保持し、重合体 c (ヒドロキシル基含有アダマンタンアクリレート) を得た。

【0059】比較調製例 1

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四つ口フ

ラスコに、トルエン300部および酢酸 $n$ -ブチル500部を仕込み、115℃に昇温し、同温度で、スチレン150部、メタクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、 $n$ -ブチルアクリレート200部、シクロヘキシルアクリレート481部、トルエン300部、 $t$ -ブチルパーベンゾエート10部、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド5部および $t$ -ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を4時間かけて滴下し、この滴下が終了したのちも同温度に約15時間保持した。

【0060】不揮発分が50%で、25℃におけるガードナー粘度がPで、酸価が3.0 (KOH/mg) でOH価が30 (KOH/mg) の重合体dが得られた。

【0061】比較調製例2

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、トルエン300部および酢酸 $n$ -ブチル500部を仕込み、115℃に昇温し、同温度で、スチレン150部、メタクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、 $n$ -ブチルアクリレート200部、アダマンタンアクリレート481部、トルエン300部、 $t$ -ブチルパーベンゾエート10部、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド5部および $t$ -ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を4時間かけて滴下し、この滴下が終了したのちも同温度に約15時間保持した。

【0062】不揮発分が50%で、25℃におけるガードナー粘度がPで、酸価が3.0 (KOH/mg) でOH価が30 (KOH/mg) の重合体e (アダマンタンアクリレート) が得られた。

\*

\*【0063】実施例1~3及び比較例1~2

調製例1~3及び比較調製例1~2で得られた共重合体a~eを、表1に示す割合で架橋剤と混合し、塗料化した。塗料化後、アルコイド処理したアルミ板にスプレー塗布した後、140℃で20分間焼き付け、常温で1週間放置した。得られた塗膜について以下の評価を行った。

【0064】【光沢】日本電色工業(株)製PG-1Mを使用し、塗膜の60°光沢として測定した。

10 【0065】【硬度】JIS-5400 8-4に準拠して、鉛筆引っかき値により鉛筆硬度として評価した。

【0066】【密着性】JIS-5400 8-5に準拠して、1mm間隔で縦横方向にクロスカットして、100個の基盤目を形成し、テープ剥離テストを行い、全く剥離しない場合を100/100、全て剥離した場合を0/100として評価した。

【0067】【耐薬品性】室温で、ガソリンに2時間浸漬し、塗膜の状態を目視にて評価した。

20 【0068】【耐候性】スーパーキセノンテスター(スガ試験器)を用い、1年間に相当する光線照射量(180wでの光線照射1時間42分のステップと180wでの光線照射及び降雨18分のステップとからなるサイクルを100サイクル)で照射した後、塗膜の外観を光沢保持率[初期光沢の保持された割合(%)]として評価した。

【0069】結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

表1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
重合体	(a)	100				
	(b)		100			
	(c)			100		
	(d)				100	
	(e)					100
架橋剤	イソロンジイシアネート	12.0	12.0		12.0	
	ブチル化メラミン			28.0		28.0
塗膜性能	光沢	95	95	94	92	94
	硬度	4H	4H	3H	2H	2H
	密着性	100/100	100/100	100/100	90/100	90/100
	耐薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	白化	白化
	耐候性(%)	95	95	96	90	90

【0071】表1から明らかなように、比較例に比べ、環Zに置換基(メチル基、カルボキシル基、ヒドロキシ

ル基)を有する実施例の化合物は、高い密着性を示し、さらに耐候性、耐薬品性、硬度にも優れていた。

フロントページの続き

(51)Int.C1.

識別記号

F I

タームコード(参考)

// C 0 8 F 20/28

C 0 8 F 20/28

20/36

20/36

F ターム(参考) 4J034 BA03 CA03 CA14 CA23 DC07  
 DC12 DC42 DP02 DP03 DP18  
 HB08 HC03 HC12 HC13 HC17  
 HC22 HC34 HC35 HC61 HC71  
 HC73 QB16 QB17 RA07  
 4J038 CG141 CG171 CH071 DA142  
 DB002 DG262 GA03 GA06  
 JA39 JA42 JA75 KA03 NA03  
 NA04 NA11 NA12  
 4J100 AA02Q AA03Q AB02Q AB03Q  
 AB04Q AB07Q AC03Q AC04Q  
 AE03Q AE18Q AG02Q AG04Q  
 AJ02Q AJ08Q AJ09Q AK32Q  
 AL03Q AL04Q AL08P AL08Q  
 AL10Q AL65P AL80Q AL83Q  
 AM02Q AM15Q AM17Q AM21Q  
 AP01Q AP16Q AQ08Q BA03P  
 BA03Q BA04Q BA08Q BA10P  
 BA16P BA17Q BA20P BA29P  
 BA29Q BA34P BA41P BA56Q  
 BA65Q BA67Q BA77Q BB03Q  
 BC04Q BC09P BC43Q BC54Q  
 CA01 CA04 CA31 DA36 DA48  
 HA53 JA01